

12-496/

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭61-14605

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和61年(1986)4月19日
H 01 B 3/12 Z-6794-5E
C 04 B 35/04 7412-4G
// H 01 P 7/10 6749-5J 発明の数 3 (全3頁)

⑮ 発明の名称 マイクロ波用セラミクス

⑯ 特 願 昭55-103547

⑰ 公 開 昭57-30203

⑱ 出 願 昭55(1980)7月30日

⑲ 昭57(1982)2月18日

⑳ 発 明 者 深 沢 敦 司 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内
㉑ 発 明 者 佐 藤 拓 朗 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内
㉒ 発 明 者 宮 本 良 一 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内
㉓ 出 願 人 沖電気工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号
㉔ 代 理 人 弁理士 鈴木 敏明
審 査 官 和 田 靖 也

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 二酸化チタンTiO₂1モル当り、1モルよりも多く且つ1.3モル以下の酸化マグネシウムMgOと、前記二酸化チタンTiO₂とを含む原料を、焼結することによつて得られたマイクロ波用セラミクス。

2 二酸化チタンTiO₂1モル当り、1モルよりも多く且つ1.3モル以下の酸化マグネシウムMgOと、前記二酸化チタンTiO₂とを主成分として含む原料であつて、前記主成分の量を100モル%とした場合、酸化カルシウムCaOを2モル%以上5%以下添加された原料を、焼結することによつて得られたマイクロ波用セラミクス。

3 二酸化チタンTiO₂1モル当り、1モルよりも多く、且つ1.3モル以下の酸化マグネシウムMgOと、前記二酸化チタンTiO₂とを主成分として含む原料であつて、前記主成分の量を100モル%とした場合、酸化ストロンチウムSrOを2モル%以上4モル%以下添加された原料を、焼結することによつて得られたマイクロ波用セラミクス。

発明の詳細な説明

本発明は、マイクロ波帯で極めて損失の少なく温度特性の良い誘電体セラミクスを得る方法に関するものである。

従来のチタン酸マグネシウムMgTiO₃セラミクスは、酸化マグネシウムMgOと二酸化チタンTiO₂とをモル比1:1で混合して焼結したもの

である。

しかし、モル比が1:1ではマイクロ波での無負荷Qu(=1/tan δ, tan δは誘電正接)は高くなり、しかも無負荷Quのバラツキが大きい。

又、誘電率の温度特性が+130ppm/°Cと非常に大きく、マイクロ波用セラミクスとして用いるには不都合である。

又、マイクロ波損失を劣化させずに零温度係数のセラミクスを得る方法として、チタン酸カルシウムCaTiO₃を数モル%加えることにより、零温度係数(NPO±100ppm/°C以下)が得られている。

この場合、従来酸化カルシウムCaOと二酸化チタンTiO₂を反応させてチタン酸カルシウムCaTiO₃を得てから、先の主体成分であるチタン酸マグネシウムMgTiO₃に加える方法が行なわれており、工数が多く、安価にならない。

さらに、温度係数については、マイクロ波用セラミクスとしては金属の温度係数を考慮して±30ppm/°C以下に減少することが必要になる。

本発明の目的は、これらの欠点を除去するため発明したもので、主体成分のチタン酸マグネシウムの損失軽減を行ない、更には該セラミクスの良好な温度補償材を安価に得ることである。

マイクロ波で用いるセラミクスの損失原因としては、(1)粒界散乱による損失(2)セラミクスの成分粒子の粒内および粒表面附近(粒界)の欠陥によ

3

4

る損失(3)粒界間に生ずる孔による損失(4)粒界に存在する不純物による損失が考えられる。

チタン酸マグネシウムの単結晶の育成実験において、酸化マグネシウムMgOの量を二酸化チタンTiO₂の量に比べて、過剰な原料を用いることにより、良好な結晶が得られることがわかった。実験によれば、モル比でMgO : TiO₂ = 50.5 : 49.5の場合、結晶欠陥が最少であった。

一方、多結晶であるチタン酸マグネシウムセラミクスにおいては、1モル%程度過剰な酸化マグネシウムMgOでは、低損失なマイクロ波セラミクスを得ることはできなかった。

まず、粒界散乱による損失の軽減について考える。

今、粒子と粒子の間に空気層が存在したとすると、空気と粒子表面との間で誘電率の差による電波の散乱が生ずる。

ここで、空気の誘電率を ϵ_0 、セラミクスの粒子の誘電率を ϵ_1 とすると、粒子をやや誘電率の小さな物質で覆うと、マッチングにより電波の散乱を減ずることができる。被覆誘電体の誘電率 ϵ_2 の最適値は ϵ_0 と ϵ_1 の幾何平均である。チタン酸マグネシウムセラミクスの誘電率 ϵ_1 が16~18と、誘電率 ϵ_2 は $\sqrt{16 \sim 18} = 4 \sim 4.5$ 程度が最適である。この値は、酸化マグネシウムによつて得られる。

また、酸化マグネシウムの無負荷Qu (1/tan δ)は十分に高いと推定されることにより、酸化マグネシウム過剰のチタン酸マグネシウムは無負荷Quが高くなることが期待される。

第1表に二酸化チタンTiO₂を1とした場合の酸化マグネシウムのモル比を変えて得られたチタン酸マグネシウムの誘電定数を示した。

第 1 表

試料No.	材料組成		誘電定数	
	MgO	TiO ₂	誘電率	無負荷Qu
1	0.7	1	13.2	2600
2	0.8	1	14.6	2700
3	0.9	1	15.0	3300
4	1	1	15.5	9000
5*	1.1	1	17.2	10500
6*	1.2	1	17.3	12000
7*	1.3	1	16.5	11000

第1表の実験結果により、MgOとTiO₂のモル比が1.2 : 1の点で、最大の無負荷Quが得られ、検討結果と一致する。誘電定数の測定は10GHzで共振するTM₀₁₀空洞共振器を用いて、振動法で行なつた。

なお、第1表中の*記号が本発明の実施例である。

原料製造は炭酸マグネシウムMgCO₃と二酸化チタンTiO₂を混合し、1150~1200°Cの温度で1時間保持して反応を行なわせた後、粉末化することにより、セラミクス原料を得ている。これを1350~1400°Cの高温空气中に保持して焼結させ、セラミクスを得た。粒内および粒界の孔を除去するため、成型圧を3~4 ton/cm²に高めている。

又、従来のチタン酸カルシウムCaTiO₃のかわりに、酸化カルシウムCaOを単独に加えた原料を焼成したことにより、無負荷Quが高く得ることができる。

本発明の第2の実施例を第2表に示す。第2表では主体成分の組成はモル比表示でMgO : TiO₂ = 1.2 : 1に選んである。これに温度補償用の添加物として、酸化カルシウムCaOを主体成分100モル%に対して、1~7モル%加えたものである。例えば、酸化カルシウムCaOを4モル%とすると、ほぼ零温度係数のセラミクスを得ることができる。

5

6

第 2 表

試料 No.	材料組成		誘電定数		
	MgO+TiO ₂	CaO	誘電率	無負荷 Qu	誘電率の温度 特性
1	100	1	17.9	12000	mm/°C 56
2*		2	18.2	12000	32
3*		3	18.6	11000	8
4*		4	19	10000	-12
5*		5	19.4	9000	-26
6		6	19.8	8000	-66
7		7	20.0	7000	-78

本発明の第3の実施例を第3表に示す。第3表では、主体成分のモル比表示で、MgO : TiO₂ = 1.2 : 1に選んである。これに、温度補償用の添加物として、酸化ストロンチウムSrOを主体成分100モル%に対して、1〜7モル%加たものである。

例えば、3.2モル%の酸化ストロンチウムSrOを加えることにより、無負荷Quが高く、零温度係数のセラミクスを得ることができる。

第 3 表

試料 No.	材料組成		誘電定数		
	MgO+TiO ₂	SrO	誘電率	無負荷 Qu	誘電率の温度 特性
1	100	1	17.7	10200	mm/°C -74
2*		2	18.3	8700	-38
3*		3	19	7500	-4
4*		4	19.5	7000	30
5		5	20.2	6500	66
6		6	20.8	5500	108
7		7	21.4	5000	160

次に本発明の第4の実施例について説明する。焼結時に粒界内の酸素欠落が起き易いことから、

結晶欠陥が生じ、セラミクスの無負荷Quが劣化する。これに対して、酸素雰囲気中で原料を焼結することによつて、高い無負荷Quのセラミクスを得ることができる。

5 第1と第2の実施例にもとずく原料を酸素炉中で反応させたところ、空気中で焼成したものに比して、無負荷Quが1.5〜2倍増大した。

第2表、第3表の測定は端板共振器を用いた。用いた測定用試料は直径10mm、高さ5mmの円柱形状とし、既知の表皮抵抗の金属板に該試料をはさみ、HO₁₁モードのその共振周波数、および無負荷Quより誘電定数を求めた。

以上説明したように、第1の実施例では粒界内に高い無負荷Quを有する酸化マグネシウムMgOを過剰に析出させることにより、マイクロ波損失の少ないセラミクスを得ることができる。

温度補償のため、酸化カルシウムCaO、酸化ストロンチウムSrOをえることにより、セラミクスの誘電率の温度特性を零温度係数にできる。この場合、温度補償材により、少し無負荷Quは劣化するが、該主体成分の無負荷Quが非常に高いため、十分実用的である。

本発明は非常に高いQuを有する誘電体セラミクスであることから、高い周波数のマイクロ波帯でMIC発振器の自己注入効果を持った共振器として用いられる。また、比較的誘電率が大きいため、低いマイクロ波帯での誘電体フィルタに適用できる。